

Rec'd PCT/PFO 03 MAR 2005 PCT/EP 03 / 1 0 1 1 5

10/526694

# SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT CONFÉDÉRATION SUISSE CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 1 0 NOV 2003

#### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

#### **Attestation**

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

#### **Attestazione**

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati-

Bern, 1 6. JULI 2003

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

**BEST AVAILABLE COPY** 

## Patentgesuch Nr. 2002 1588/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

#### Titel:

Bernsteinsäurehalbamide als Antikorrosiva.

Patentbewerber: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. Klybeckstrasse 141 4057 Basel

Anmeldedatum: 19.09.2002

Voraussichtliche Klassen: C10M

lare Immutabile



## Bernsteinsäurehalbamide als Antikorrosiva

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen mit Bernsteinsäurehalbamiden sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, wie Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Fetten, Getriebeoder Motorenölen.

-1-

Schmierstoffen werden Additive zugesetzt, welche anspruchsvolle Aufgaben, wie hohes Lasttragevermögen, Verschleiss- und Korrosionsschutz sowie Antioxidationswirkung, erfüllen müssen. Ausserdem sollen sich die Eigenschaften von Schmierstoffen in Gegenwart von Verunreinigungen nicht nachteilig verändern. Häufig werden in Gewerbebetrieben der Mineral-ölwirtschaft handelsübliche Additivkonzentrate "Packages" mit Ölen versetzt, wobei beim Mischungsvorgang Verunreinigungen mit Wasser, Calcium-Detergenzien und Rückständen von weiteren Schmierstoffen auftreten können. Dabei mindert sich die Korrosionswirkung der Additivkomponenten, z. B. durch Bildung von Hydrolyseprodukten und Ausfällung von schwerlöslichen Calciumrückständen. Diese sind wegen der Blockade von Filteranlagen besonders nachteilig.

Der vorliegenden Aufgabe zugrunde, Schmierstoffzusammensetzungen mit verbessertem Korrosionsschutz, verbunden mit guter Verträglichkeit mit Calciumionen, herzustellen.

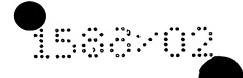
In der *U.S. Patentschrift 4,462,918* sind Schmiermittelzusammensetzungen mit Verschleissschutz und Korrosionsschutz beschrieben, die eine Komponente vom Typ N-Acyl-N-alkylaminobersteinsäurester (Asparaginsäureester, Aspartate) enthalten.

In der *U.S. Patentschrift 5,275,749* sind Schmiermittelzusammensetzungen mit Verschleissschutz und Korrosionsschutz beschrieben, die eine Komponente vom Typ N-Acyl-N-alkoxyalkylaminobersteinsäureester enthalten.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass N-acylierte Bernsteinsäurehalbamide, welche durch Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid oder –chlorid, mit  $\beta$ -Aminosäurederivaten zugänglich sind, in Schmiermittelzusammensetzungen bei verminderter Bildung von Ausfällungsprodukten und Rückständen den Korrosionsschutz verbessern.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

a) mindestens eine Verbindung der Formel



worin

R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl substituiert durch Hydroxy, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>a</sub>-C(=O)-, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>a</sub>-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>a</sub>, Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Isobornyl;

 $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff oder einer von  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff und der andere Methyl; und

- X Carboxy oder Carboxylat und Y<sup>+</sup> ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation; oder
- X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -C(=O)-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S-, -NR<sub>a</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>a</sub>-(C=O)- unterbrochen ist, mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>a</sub>, Carboxy verestert durch Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl oder Isobornyl, und Carbamoyl der Partialformel

bedeuten, worin  $R_b$  und  $R_c$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl, oder 2-Hydroxyethyl oder  $R_b$  und  $R_c$  zusammen  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkadienylen oder durch -O- oder -NR<sub>3</sub>- mit den für  $R_s$  genannten Bedeutungen unterbrochenes  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen oder  $C_2$ - $C_8$ Alkadienylen bedeuten; und

Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion oder ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes salzbildendes Kation bedeuten; und



b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.

Die Verbindungen (I) haben ausgezeichnete korrosionsinhibierende Wirkung in Kombination mit guter Verträglichkeit mit Calciumionen, welche insbesondere als Bestandeile von Detergenzien in Schmierstoffen enthalten sein können.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens eine Verbindung (I), worin
  - R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl substituiert durch Hydroxy, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>3</sub>-C(=O)-, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>3</sub>- mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>3</sub>, Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Isobornyl;
  - R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder einer von R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff und der andere Methyl;
  - X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -C(=O)-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>3</sub>- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>3</sub>-(C=O)- unterbrochen ist, mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>3</sub>, Carboxy verestert durch Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl oder Isobornyl, und Carbamoyl der Partialformel (A) bedeuten, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, oder 2-Hydroxyethyl oder R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkenylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkadienylen oder durch -O- oder -NR<sub>3</sub>- mit den für R<sub>5</sub> genannten Bedeutungen unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkenylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkadienylen bedeuten; und
  - Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion oder ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation bedeuten; und
- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform entspricht folgenden Zusammensetzungen enthaltend

a) mindestens eine Verbindung (I), worin



R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -C(=O)- oder O-C(=O)-, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S- oder -C(=O)-O-, Phenyl und Benzyl;

R, und R, Wasserstoff;

- X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -C(=O)- oder -C(=O)-O- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S- oder -O-C(=O)- unterbrochen ist, und Carbamoyl der Teilformel (A) mit der Bedeutung Heterocyclylcarbonyl; und
- Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion, Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; und
- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens eine Verbindung (I), worin
  - R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, Phenyl und Benzyl;
  - R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff;
  - X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch –O- unterbrochen ist, oder Carbamoyl der Teilformel (A) mit den Bedeutungen Piperidinocarbonyl, Piperazinylcarbonyl oder Morpholinocarbonyl; und
  - Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion, Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; und
- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.

Eine ebenfalls ganz besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen enthaltend

a) mindestens eine Verbindung (I), worin

R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-,

R, und R, Wasserstoff;



- X Carboxy und Y Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; oder
- X Carboxylat oder derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, welches durch -O- unterbrochen ist, oder Morpholinocarbamoyl; und
- Y Wasserstoff, Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; und
- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.

Die Herstellung der Verbindungen (I) erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Addition des primären Amins  $R_1$ -NH<sub>2</sub> an ein Acrylsäurederivat:

$$R_2$$
 $H$ 
 $R_3$  (X = Carboxy, Carboxylat, derivatisiertes Carboxy)

(Addition von Aminen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen) unter Bildung eines  $\beta$ -Aminosäurederivats:

$$\begin{matrix} R_1 \\ N \\ H \end{matrix} \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} X$$

das man mit einem reaktionsfähigen, funktionellen Derivat der Bernsteinsäure, z. B. Bernsteinsäureanhydrid oder Bernsteinsäuremonochlorid, acyliert.

In *DE-A-2 054 649* ist die Anlagerung von primären Aminen an Acrylsäureester, und die anschliessende Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid beschrieben. Die dort beschriebenen Verbindungen sind u.a. als Textilhilfsstoffe verwendbar.

Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindungen verwendeten Begriffe und allgemeinen Bezeichnungen sind vorzugsweise wie folgt definiert:

## Komponente a) Verbindungen (I)

 $R_1$  und  $R_a$  mit der Bedeutung  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl umfasst gesättigte, unverzweigte oder, wo möglich, verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere  $C_1$ - $C_2$ Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl oder 1,1,3-Trimethylhexyl, sowie  $C_{10}$ - $C_{30}$ Alkyl, insbesondere geradkettiges  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl, z. B. n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl, z. B.



1,1,3-Trimethylhexyl, 1-Methylundecyl, 2-n-Butyl-n-octyl, Isotridecyl, 2-n-Hexyl-n-decyl oder 2-n-Octyl-n-dodecyl, oder höhere Homologe davon.

 $R_1$  mit der Bedeutung  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl substituiert durch Hydroxy umfasst gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit vorzugsweise 2 – 9 C-Atomen, z. B. 2-Hydroxyethyl oder 2- oder 3-Hydroxypropyl.

 $R_1$  mit der Bedeutung  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>2</sub>-C(=O)- umfasst unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit vorzugsweise 2 – 9 C-Atomen, z. B. Acetonyl, Acetoxycarbonylmethyl, 2-Acetoxycarbonylethyl, 2-tert-Butoxycarbonylethyl oder N,N-Diethylcarbamoyl.

R<sub>1</sub> mit der Bedeutung C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>3</sub>- umfasst unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit vorzugsweise 3 – 18 C-Atomen, z. B. 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxybutyl, 2-n-Propoxyethyl, 2- oder 3-n-Propoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Propoxybutyl, 2-Isopropoxyethyl, 2- oder 3-lsopropoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Isopropoxybutyl, 2-n-Butoxyethyl, 2- oder 3-n-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Butoxybutyl, 2-tert-Butoxyethyl, 2- oder 3-tert-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butoxybutyl, 2-Methylthioethyl, 2- oder 3-Methylthiopropyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- oder 3-Dimethylaminopropyl, 2-Diethylaminoethyl, 2- oder 3-Diethylaminopropyl, 2-Acetoxyethyl oder 2-(N-Acetoxy-N-methyl)-ethyl.

In Verbindungen (I) bedeuten  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff oder einer von  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff und der andere Methyl. Vorzugsweise bedeuten  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff.

Wenn in Verbindungen (I) X Carboxy oder Carboxylat [-C(=O-O'] bedeutet, stellt Y' ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation dar, z. B. Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium oder 2-Hydroxyethyltrimethylammonium. Es ist nur eine Carboxygruppe in weitgehend undissoziierter Form [-C(=O)-OH] oder in Salzform [-C(=O)-O'] vorhanden, z. B. mit Ammoniumionen, z. B. Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium oder 2-Hydroxyethyltrimethylammonium.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet X derivatisiertes Carboxy oder unsubstituiertes oder substituiertes Carbamoyl mit den im folgenden genannten Bedeutungen. Y bedeutet dann das Wasserstoffion oder ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes salzbildendes Kation.

X mit der Bedeutung Carboxy verestert durch  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl ist z. B. eine Carboxygruppe, welche durch die weiter vorn für  $R_1$  definierten  $C_1$ - $C_{22}$ Alkylgruppen verestert ist, z. B. gesättigte,



unverzweigte oder, wo möglich, verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, z. B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl oder 1,1,3-Trimethylhexyl, sowie  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl, insbesondere geradkettiges  $C_{10}$ - $C_{22}$ Alkyl, z. B. n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl.

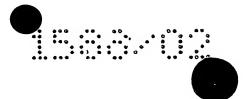
X mit der Bedeutung Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl ist z. B. eine Carboxygruppe, welche durch weiter vorn für R<sub>1</sub> definiertes Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl verestert ist, z. B. 2-Hydroxyethoxycarbonyl oder 2- oder 3-Hydroxypropoxycarbonyl.

X mit der Bedeutung Carboxy verestert durch  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl, welches durch -C(=O)-, -C(=O)-Ooder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- unterbrochen ist, ist z. B. eine Carboxygruppe, welche durch weiter vorn für R<sub>1</sub> definiertes  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>-verestert ist, z. B. Acetonyloxycarbonyl, Acetoxycarbonylmethoxycarbonyl oder 2-Acetoxy-carbonylethoxycarbonyl.

X mit der Bedeutung Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>3</sub>-(C=O)- unterbrochen ist, ist z. B. eine Carboxygruppe, welche durch weiter vorn für R<sub>1</sub> definiertes C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>3</sub>-(C=O)- verestert ist, z. B. 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Methoxypropoxycarbonyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybutoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Ethoxypropoxycarbonyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxybutoxycarbonyl, 2-Methylthioethoxycarbonyl, 2- oder 3-Methylthiopropoxycarbonyl, 2-Ethylthioethoxycarbonyl, 2-Dimethylaminoethoxycarbonyl, 2- oder 3-Diethylaminopropoxycarbonyl, 2-Diethylaminoethoxycarbonyl, 2- oder 3-Diethylaminopropoxycarbonyl, 2-Acetoxyethoxycarbonyl oder 2-(N-Acetoxy-N-methyl)-ethoxycarbonyl.

X mit der Bedeutung Carbamoyl der Partialformel A ist z. B. Carbamoyl, Dimethyl- oder Diethylcarbamoyl.  $R_b$  und  $R_c$  können ausserdem durch  $C_2$ - $C_8$ Alkylen, z. B. 1,4-n-Butylen oder 1,5-n-Pentylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen, z. B. 2-Butenylen, oder  $C_2$ - $C_8$ Alkadienylen, z. B. 1,3-Butadienylen, miteinander verbunden sein und mit –N< einen Heterocyclus bilden, der seinerseits weitere Heteroatome, z. B. N oder O, aufweisen kann. In diesem Fall entspricht die Partialformel A einem Heterocyclylcarbonyl-Substituenten, z. B. Piperidinocarbonyl, Piperazinylcarbonyl oder Morpholinocarbonyl.

In den weiter vorn beschriebenen Verbindungen (I) ist die Summe der in  $R_1$  und X vorhandenen C-Atome vorzugsweise grösser als zehn.



Der für Y<sup>+</sup> verwendete Begriff "für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation" umfasst Kationen von Salzbildnern, welche mit der Carboxylatgruppe für Schmiermittelzusammensetzungen geeignete Metallsalze bilden, z. B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Zink (Zn 2+) oder Kupfer (Cu 2+)-Salze, z. B. Natrium-, Kalium-, Calcium-, Zink<sup>2+</sup>- oder Cu<sup>2+</sup>-lonen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind unter dem für Y\* verwendeten Begriff "für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation" solche Kationen von Salzbildnern zu verstehen, welche mit der Carboxylatgruppe geeignete, nicht metallische Salze bilden, z. B. Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl)<sub>1-4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1-4</sub>ammonium, z. B. Tetramethylammonium, Tetraethylammonium oder 2-Hydroxyethyltrimethylammonium.

Die Verbindungen (I) sind in Ölen gut löslich und können einem Grundöl mit schmierender Viskosität, z. B. Schmierstoffen, auf an sich bekannte Weise beigemischt werden.

## Komponente b) Grundöl

Der Begriff "Grundöl mit schmierender Viskosität" umfasst beispielsweise Schmierstoffe, welche für Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Fette, Getriebe- oder Motorenöle verwendbar sind.

Geeignete Schmierstoffe basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R.M. and Orszulik, S.T. (Editors); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N.Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, siehe Seiten 208 ff und 269 ff; in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition 1969, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, Seite 533 ff. (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely Revised Edition, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, Seite 423 ff (lubricants), Vol. A 13, Seite 165 ff (hydraulic fluids) beschrieben.

Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf Mineralöl oder pflanzlichen und tierischen Ölen, Fetten, Talg und Wachs oder deren Gemische. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talg und Wachs sind beispielsweise Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Rüböl, Rapsöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Baumwollöl, Sonnenblumenöl, Kokosnussöl, Maisöl, Rizinusöl, Baumnussöl und Mischungen davon, Fischöle, sowie deren chemisch modifizierte, z. B. epoxydierte und sulzoxidierte, oder gentechnisch hergestellte Formen, beispielsweise gentechnisch hergestelltes Sojabohnenöl.



Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis aliphatische oder aromatische Carbonsäureester, polymere Ester, Polyalkylenoxide, Phosphorsäureester, Poly-α-olefine oder Silicone, Diester einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z. B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, Triester von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, Tetraester von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Pentaerythrittetracaprylat, oder komplexe Ester von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder ein Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z. B. Poly-α-Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glycole, Polyglycole und Polyalkylenglycole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

Die genannten Schmierstoffe oder Mischungen davon können auch mit einem organischen oder anorganischen Verdicker versetzt sein (Grundfett). Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten können auf Basis der gleichen Substanzen hergestellt werden wie weiter vorn für die Schmierstoffe beschrieben. Häufig handelt es sich dabei auch um Emulsionen solcher Substanzen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

Vorteilhafterweise enthalten die Zusammensetzungen 0,005 bis zu 10,0 Gew.-% der Verbindungen (I), bevorzugt 0,01 - 5,0 %, insbesondere 0,01- 0,9 %.

Die Zusammensetzungen finden z.B. Verwendung in Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Fetten oder Getriebe- oder Motorenölen des Otto-, Diesel-, Zweitakt-, Wankel- oder Orbitaltyps.

Die genannten Schmierstoffzusammensetzungen können zusätzlich weitere Additive enthalten, die man zur Verbesserung der Grundeigenschaften zugibt. Dazu gehören: Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkterniedriger, Dispergiermittel, Detergenzien, Hochdruck-Zusätze, Antiverschleissadditive und Reibungsverminderer. Solche Additive gibt man in den jeweils dafür üblichen Mengen im Bereich von je etwa 0,01 bis 10,0 Gew.-% zu. Es folgen Beispiele für weitere Zusatzstoffe: *Phenolische Antioxidantien* 

1. Alkylierte Monophenole: 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z. B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol



- thyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.
- 2. <u>Alkylthiomethylphenole</u>: 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 3. <u>Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone</u>: 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 4. Tocopherole: α-, β-,  $\gamma$  oder δ-Tocopherole und Mischungen davon (Vitamin E).
- <u>5. Hydroxylierte Thiodiphenylether</u>: 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxy-phenyl)-disulfid.
- 6. Alkyliden-Bisphenole: 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tertbutylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(,-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 7. O-, N- und S-Benzylverbindungen: 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-bu-



- tyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 8. <u>Hydroxybenzylierte Malonate</u>: Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmer-captoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 9. <u>Hydroxybenzyl-Aromaten</u>: 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 10. Triazinverbindungen: 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 11. Acylaminophenole: 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 12. Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicy-clo[2.2.2]octan.
- 13. Ester der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure (mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen): mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicy-clo[2.2.2]-octan.



- 14. Ester der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. die unter 13. genannten Alkohole.
- 15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. die unter 13. genannten Alkohole.
- 16. Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

#### Aminische Antioxidantien

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulphonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin. Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/ Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethypiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.



#### Weitere Antioxidantien

Ascorbinsäure (Vitamin C), aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

## Metalldesaktivatoren, z. B. für Kupfer

- 1. Benzotriazole und deren Derivate: 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z. B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-Methylen-bis-benzotriazol; Mannich-Basen von Benzotriazol oder Tolutriazol wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl)]-tolutriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl)]-benzotriazol; Alkoxyalkylbenzotriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.
- 2. 1,2,4-Triazole und deren Derivate: 3-Alkyl (oder Aryl)- 1,2,4-Triazole, Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.
- 3. <u>Imidazolderivate</u>: 4,4'-Methylen-bis(2-undecyl-5-methylimidazol), Bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]carbinol-octylether.
- 4. <u>Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen</u>: 2-Mercaptobenzothiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Dimercaptobenzothiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di-(2-ethyl-hexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- 5. Aminoverbindungen: Salicyliden-propylendiamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

#### Rost-Inhibitoren

- 1. Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsalze und Anhydride: Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxyund Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsalze, ferner N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydride, z. B. Dodecenylbernsteinsäure-anhydrid, 2-(2-Carboxyethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Salze, insbesondere Na- und Triethanolaminsalze.
- 2. Stickstoffhaltige Verbindungen:
- 2.1. Tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.



- 2.2. Heterocyclische Verbindungen, z. B. substituierte Imidazoline und Oxazoline, z. B. 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.
- 3. <u>Schwefelhaltige Verbindungen</u>: Barium-dinonylnaphthalin-sulphonate, Calciumpetroleum-sulphonate, Alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulphocarbonsäuren und deren Salze.

#### Hochdruck- und Verschleissschutz-Additive

Schwefel- und halogenhaltige Verbindungen, z. B. chlorierte Paraffine, sulfurierte Olefine oder pflanzliche Öle (Soja-, Rapsöl), Alkyl- oder Aryl-di- oder -trisulfide, Benzotriazole oder deren Derivate wie bis(2-Ethylhexyl)aminomethyltolutriazole, Dithiocarbamate wie Methylen-bis-dibutyldithiocarbamat, Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols wie 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercapto-1H-1,3-benzothiazol, Derivate des 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazols wie 2,5-bis(tert-nonyldithio)-1,3,4-thiadiazol.

#### Reibwertverminderer

Öl aus Schmalz, Ölsäure, Talg, Rapsöl, geschwefelte Fette, Amine. Weitere Beispiele sind in EP-A-0 565 487 genannt.

#### Weitere Additive

- 1. <u>Viskositätsindex-Verbesserer:</u> Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.
- 2. <u>Stockpunkterniedriger:</u> Poly(meth)acrylate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Alkylpolystyrole, Fumaratcopolymere, alkylierte Naphthalinderivate.
- 3. <u>Dispergiermittel/Tenside</u>: Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulphonate und -phenolate

#### Besondere Additive

Zur Anwendung in Wasser/Öl-Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten

- 1. <u>Emulgatoren</u>: Petroleumsulphonate, Amine wie polyoxyethylierte Fettamine, nichtionische oberflächenaktive Substanzen:
- 2. Puffer: Alkanolamine;
- 3. <u>Biocide: Triazine, Thiazolinone, Tris-Nitromethan, Morpholin, Natriumpyridenethiol;</u>
- 4. <u>Verarbeitungsgeschwindigkeitsverbesserer</u>: Calcium- und Bariumsulphonate.



Die genannten Inhaltsstoffe werden der Zusammensetzung nach üblichen Mischverfahren in an sich bekannter Weise zugesetzt. Man kann auch mit den Verbindungen (I) oder Mischungen davon, sowie gegebenenfalls weiteren Additiven, ein Konzentrat oder ein sogenanntes Additivpaket herstellen, das man nach Massgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen für den entsprechenden Schmierstoff verdünnt. Die Komponenten werden so im Konzentrat zusammengesetzt, dass dieses bei Raumtemperatur ohne weiteren Zusatz der Komponente b) oder eines Lösungsmittels flüssig ist.

Das Konzentrat enthaltend a) mindestens eine Verbindung (I) mit den für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X und Y genannten Bedeutungen, gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, und b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diesen eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung (I) mit den für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X und Y genannten Bedeutungen zusetzt.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung:

## Beispiele

Temperaturangaben in °C; h: Stunde(n); min.: Minuten; Smp.: Schmelzpunkt; Vakuumtrocknung (100°C, ca. 0.05 mbar)

Synthesebeispiele

# Beispiel 1

N-(2-n-Butoxycarbonylethyl)-N-(n-octadecyl)-bernsteinsäuremonoamid

1.1 Man lässt 14,1 g (0,110 mol) Acrylsäure-n-butylester bei 60°C innerhalb 10 min. zu 28,4 g (0,100 mol) n-Octadecylamin tropfen, rührt die klare Reaktionsmischung bei 100° 2 h lang, löst das abgekühlte Rohprodukt in 100 ml Hexan, filtriert und wäscht zweimal mit 50 ml Wasser. Man dampft die organische Phase im Rotationsverdampfer ein, trock-



net den Rückstand im Vakuum und erhält 40,0 g eines klaren, farblosen, mittelviskosen Öls.

1.2 Zu 11,9 g (0,030 mol) dieses Zwischenproduktes gibt man 3,1 g (0,030 mol) Bernsteinsäureanhydrid und rührt die klare Reaktionslösung 1 h bei 100°. Das abgekühlte Rohprodukt wird in 100 ml Hexan gelöst, filtriert und zweimal mit 40 ml Wasser gewaschen. Die Hexanlösung wird im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 13,7 g (92% d. Th) eines klaren gelben Öls, welches beim Stehen kristallisiert.

Smp.: 50-52°C; Elementaranalyse: 70,24 % C (ber. 69,98), 10,91 % H (ber. 11,14), 2,80 % N (ber. 2,81).

## **Beispiel 2**

N-(3-n-Butoxypropyl)-N-(2-n-dodecyloxycarbonylethyl)-bernsteinsäuremonoamid

- 2.1 Man lässt 26,7 g (0,10 mol) Acrylsäure-n-dodecylester innerhalb 20 min. zu 13,3 g (0,100 mol) 3-n-Butoxypropylamin tropfen, rührt die Reaktionsmischung 2 h bei 100°, trocknet das abgekühlte Rohprodukt im Vakuum und erhält 37,0 g eines klaren, farblosen, leicht viskosen Öls.
- 2.2 Zu 14,9 g (0,040 mol) dieses Zwischenproduktes gibt man 4,2 g (0,040 mol) Bernsteinsäureanhydrid, rührt die Reaktionsmischung 2 h, löst das abgekühlte Rohprodukt in 100 ml Hexan, filtriert und wäscht dreimal mit 30 ml Wasser. Man dampft die Hexanlösung im Rotationsverdampfer ein, trocknet das verbleibende Produkt im Vakuum und erhält 18,0 g (95% d.Th) eines klaren gelben Öls mittlerer Viskosität.

 $n_{\rm D}^{20}$  1,4670; Elementaranalyse: 66,85 % C (ber. 66,21), 10,54 % H (ber. 10,47), 2,72 % N (ber. 2,97).



# **Beispiel 3**

# N-(2-Morpholinocarbonylethyl)-N-(n-octadecyl)-bernsteinsäuremonoamid

- 3.1 Man lässt 5,8 g (0,040 mol) 4-Acryloylmorpholin innerhalb 10 min. bei 60° zu 10,7 g (0,040 mol) Oleylamin (Armeen®O) zutropfen, rührt die Reaktionsmischung 1 h bei 100° und trocknet das abgekühlte Rohprodukt im Vakuum. Man erhält 16,0 g eines klaren, hellgelben, leicht viskosen Öls.
- 3.2 Zu 16 g (0,040 mol) dieses Zwischenprodukt gibt man 4,1 g (0,040 mol)

  Bernsteinsäureanhydrid, rührt die Reaktionslösung 1 h lang bei 100° und schüttelt das abgekühlte Rohprodukt mit 200 ml Hexan und 100 ml Sole (NaCl gesättigt). Man wäscht die mittlere von drei Phasen nochmals mit dreimal je 30 ml Sole, löst sie in 100 ml Toluol, filtriert, dampft im Rotationsverdampfer ein und trocknet das verbleibende Produkt im Vakuum. Man erhält 15,6 g (77% d. Th) eines klaren gelben Öls, das beim Abkühlen trüb wird.

Elementaranalyse: 68,24 % C (ber. 68,47), 10,23 % H (ber. 10,30), 5,34 % N (ber. 5,51).

### **Beispiel 4**

Analog den Beispielen 1-3 lassen sich folgende Verbindungen (I) herstellen:

$$R_1$$
  $N$   $R_3$   $(I)$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Y$ :  $R_3$ 



# <u>Tabelle 1</u>

Bsp.	R <sub>t</sub>	. <b>X</b>	Ausb. [% d.Th.]	Aspekt .	Analyse [gef. (ber.)]
4.1	Oleyl	-C(=O)-O-(n-Butyl)	99	Klares, hellgelbes, mittelviskoses Öl	70,79% C (70,26) 10,58% H (10,78)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4761	2,82% N (2,83)
4.2	Oleyl	-C(=O)-O-Methyl	93	Klares, gelbes, vis-	69,97% C (70,08)
				koses Öl	10,40% H (10,44)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4804	3,10% N (3,10)
4.3	Oleyl	-C(=O)-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-ethyl	96	Klares, gelbes, mit-	69,02% C (68,07)
		·		telviskoses Öl	10,50% H (10,44)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4768	2,77% N (2,74)
4.4	Oleyl	-C(=O)-O-(i-Butyl)	77	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4748	70,04% C (70,26)
					10,76% H (10,78)
					2,80% N (2,83)
4.5	Oleyl	-C(=O)-O-Ethyl	69	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4769	68,85% C (69,34)
					10,50% H (10,56)
					2,97% N (2,99)
4.6	i-Tridecyl	-C(=O)-O-(n-Butyl)	90	Klares, hellgelbes,	67,56% C (67,41)
				viskoses Öl	10,59% H (10,61)
]				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4711	3,35% N (3,28)
4.7	i-Tridecyl	-C(=O)-O-(i-Butyl)	87	Klares, hellgelbes,	67,63% C (67,41)
				viskoses Öl	10,66% H (10,61)
				n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4709	3,36% N (3,28)
4.8	n-Butyl	-C(=O)-O-Oleyl	95	Klares, gelbes, mit-	70,80% C (70,26)
	•			telviskoses Öl	10,79% H (10,78)
				n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4752	2,56% N (2,83)
4.9	n-Dodecyl	-C(=O)-O-Ethyl	82	Klares, heligelbes, mittelviskoses Öl n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4706	65,78% C (65,42)
					10,39% H (10,20)
					3,72% N (3,63)
4.10	Oleyl	Nitril	87	Klares, hellgelbes, viskoses Öl n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4783	72,13% C (71,39)
					10,73% H (10,54)
1					6,23% N (6,66)
4.11	n-Octyl	-C(=O)-O-Oleyl	97	Klares, gelbes, vis- koses Öl	72,04% C (71,69)
					11,05% H (11,30)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4745	2,41% N (2,53)
4.12	Oleyl	-C(=O)-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	59	Klares, heligelbes,	66,92% C (67,05)
				viskoses Öl	9,99% H (10,21)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4855	2,86% N (2,90)
4.13	Oleyl	-C(=0)-NH <sub>2</sub>	82	Klares, gelbes, vis- koses Öl	68,10% C (68,45)
					10,44% H (10,57)
	1			n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4745	6,26% N (6,39)



#### Tabelle 1 (Forts.)

Bsp.	R,	X	Ausb.	Aspekt	Analyse [gef. (ber.)]
			[% d.Th.]		
4.14	Kokosöl-amin (C12- mix)	-C(=O)-O-(n-Butyl)	87	Klares, hellgelbes, viskoses Öl n <sub>p</sub> <sup>20</sup> 1,4701	67,68% C (67,73)
					10,50% H (10,18)
					3,31% N (3,29)
4.15	n-Butoxy- propyl	-C(=O)-O-Oleyl	97	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl	69,75% C (69,40)
					10,66% H (10,74)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4744	2,40% N (2,53)
4.16	C <sub>s</sub> -C <sub>1,0</sub> Alkyl- O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-C(=O)-O-(n-Butyl)	95	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl	63,72% C
					10,00% H
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4680	3,19% N
4.17	Isodecyl- O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-C(=O)-O-(n-Butyl)	96	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl	64,75% C (64,98)
					10,11% H (10,22)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4699	3,14% N (3,16)
4.18	2-Ethylhexyl	-C(=O)-O-(n-Dodecyl)	96	Klares, hellgelbes, mittelviskoses Öl	69,60% C (69,04)
					10,69% H (10,94)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4684	2,67% N (2,98)
4.19	Methoxy- propyl	-C(=O)-O-(n-Dodecyl)	98	Wachsartiger Fest- stoff	64,99% C (64,31)
					10,14% H (10,09)
				·	2,91% N (3,26)
4.20	C <sub>a</sub> -C <sub>10</sub> Alk- O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Nitril	97	Klares, gelbes, mit- telviskoses Öl	63,62% C (64,38)
					9,61% H (9,67)
				n <sub>o</sub> <sup>20</sup> 1,4731	7,69% N (7,90)
4.21	Benzyl	-C(=O)-O-(n-Dodecyl)	97	Wachsartiger Fest- stoff	70,02% C (69,77)
					8,99% H (9,23)
					3,10% N (3,13)

## Anwendungsbeispiele

# Beispiel 5

Prüfung der Korrosionsschutzeigenschaften (von wirkstoffhaltigen Industrieölen Umlauf-, Turbinen- und Hydraulikölen) gemäss ASTM D 665 (= DIN 51585)

300 ml formuliertes Öl werden mit 30 ml künstlichem Meerwasser 24 h bei 60° unter Rühren gemischt, und zwar unter gleichzeitigem Eintauchen eines Rundstabes aus Stahl.

Nach dieser Einwirkungsdauer wird der Stahlstab visuell auf Korrosion geprüft. Jede Prüfung wird doppelt ausgeführt. Die Grundformulierung basiert auf einem Mineralöl der Spezifikation SN VG46, das mit Antioxidantien und Metalldesaktivatoren stabilisiert ist. Die zu prüfenden Wirkstoffe werden in einer Konzentration von 0,1 mmol/kg eingesetzt (entsprechend 0,03-0,06 Gew.-% oder 300 –600 ppm. Ergebnisse siehe Tabelle 2.



- O: keine Korrosion
- 1: geringe Korrosion (< 6 Korrosionsstellen mit weniger als 1 mm Durchmesser)
- 2: mässige Korrosion (< 5% der Oberfläche korrodiert)
- 3: starke Korrosion (> 5% der Oberfläche korrodiert)

### **Beispiel 6**

### Prüfung der Filtrierbarkeit in Gegenwart von Calciumionen

Zu 300 g Testformulierung werden 0,3 g destilliertes Wasser und 30 ppm Calcium in Form eines Ca-Detergenz (6,9% Ca) zugegeben. Die Mischung wird in einem Vierblatt-Mixer bei maximaler Drehzahl 5 min. homogenisiert. Die Emulsion wird während 96 Std. bei 70°C (+/- 2°C) und danach noch 48 Std. bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert. Wenn Ausfällungen beobachtet werden, dann wird der Test abgebrochen. Vor der Filtration wird die Testmischung nochmals durch einminütiges intensives Schütteln homogenisiert. Anschliessend wird mit Druckluft unter 1 bar (+/- 0,05 bar) Überdruck durch einen 0,8mü-Millipor-Filter (Typ AAWP 04700) filtriert. Gemessen werden die Zeiten, um 50, 100, 200 und 300 ml Testmischung zu filtrieren. Der Filtrationsindex FI wird als Mittelwert zweier Messungen gemäss folgender Formel (siehe AFNOR NFE 48-691) berechnet:

$$FI = (t_{300ml} - t_{200ml})/2 (t_{100ml} - t_{50ml})$$

FI = 1 bedeutet, dass kein Widerstand am Filter aufgebaut wird

FI < 2 ist Bedingung für ein Bestehen des Testes (pass).

Bei einer Filterblockade wird nach 60 Min. das Volumen des bis dahin filtrierten Öls notiert.



Tabelle 2

Bsp.	Korrosionsgrad nach ASTM D 665	Filtrierbarkeit in Gegen- wart von Ca <sup>2+</sup> Filtrationsindex Fl
Basis-Formulierung	3/3	1,25
1	1/0	
2	0/0	1,20
3	0/0	1,25
4.1	0/0	1,13
4.2	0/0	1,11
4.3	0/0	1,05
4.4	1/1	1,05
4.5	0/1	1,1
4.6	1/0	
4.7	0/0	
4.8	0/0	1,05
4.9	0/0	
4.10	0/0	1,05
4.11	1/1	
4.12	1/1	
4.13	1/1	1,20
4.14	1/0	
4.15	0/0	



## **Ansprüche**

### 1. Zusammensetzungen enthaltend

a) mindestens eine Verbindung der Formel

$$R_1$$
  $R_2$   $X$   $R_3$   $(I)$ ,

worin

R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl substituiert durch Hydroxy, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>3</sub>-C(=O)-, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>3</sub>- mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>3</sub>, Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Isobornyl;

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder einer von R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff und der andere Methyl; und

X Carboxy oder Carboxylat und Y<sup>+</sup> ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation; oder

X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -C(=O)-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S-, -NR<sub>a</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>a</sub>-(C=O)- unterbrochen ist, mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>a</sub>, Carboxy verestert durch Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl oder Isobornyl, und Carbamoyl der Partialformel



bedeuten, worin  $R_b$  und  $R_c$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl, oder 2-Hydroxyethyl oder  $R_b$  und  $R_c$  zusammen  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen oder durch -O- oder -NR<sub>a</sub>- mit den für  $R_a$  genannten Bedeutungen unterbrochenes  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen oder  $C_2$ - $C_8$ Alkadienylen bedeuten; und

Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion oder ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes salzbildendes Kation bedeuten; und

- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.
- 2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend
  - a) mindestens eine Verbindung (I), worin

R<sub>1</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl substituiert durch Hydroxy, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -C(=O)-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>a</sub>-C(=O)-, C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl unterbrochen durch -O-, -S-, -NR<sub>a</sub>-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl für R<sub>a</sub>, Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Isobornyl;

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder einer von R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff und der andere Methyl;

X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy- $C_2$ - $C_{22}$ alkyl, Carboxy verestert durch  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl, welches durch -C(=O)-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR<sub>a</sub>- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch  $C_3$ - $C_{22}$ Alkyl, welches durch -O-, -S-, -NR<sub>a</sub>-, -O-C(=O)- oder -NR<sub>a</sub>-(C=O)- unterbrochen ist, mit den Bedeutungen Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl für R<sub>a</sub>, Carboxy verestert durch Phenyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Phenoxyethyl, Furfuryl, 1-Naphthyl, 1-Naphthylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl oder Isobornyl, und Carbamoyl der Partialformel (A) bedeuten, worin R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl, oder 2-Hydroxyethyl oder R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> zusammen  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen oder durch -O- oder -NR<sub>a</sub>- mit den für R<sub>a</sub> genannten Bedeutungen unterbrochenes  $C_2$ - $C_8$ Alkylen,  $C_2$ - $C_8$ Alkenylen oder  $C_2$ - $C_8$ Alkadienylen bedeuten; und

Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion oder ein für Schmiermittelzusammensetzungen geeignetes, salzbildendes Kation bedeuten; und

b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.



- 3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend
  - a) mindestens eine Verbindung (I), worin
    - $R_1$  einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl,  $C_2$ - $C_{22}$ Alkyl unterbrochen durch -C(=O)- oder O-C(=O)-,  $C_3$ - $C_{22}$ Alkyl unterbrochen durch -O-, -S- oder -C(=O)-O-, Phenyl und Benzyl;

R, und R, Wasserstoff;

X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -C(=O)- oder -C(=O)-O- unterbrochen ist, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch -O-, -S- oder -O-C(=O)- unterbrochen ist, und Carbamoyl der Teilformel (A) mit der Bedeutung Heterocyclylcarbonyl; und

Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion, Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; und

- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.
- 4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend
  - a) mindestens eine Verbindung (I), worin
    - $R_1$  einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{22}$ Alkyl,  $C_3$ - $C_{22}$ Alkyl unterbrochen durch -O-, Phenyl und Benzyl;
    - R, und R, Wasserstoff;
    - X derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, welches durch –O- unterbrochen ist, oder Carbamoyl der Teilformel (A) mit den Bedeutungen Piperidinocarbonyl, Piperazinylcarbonyl oder Morpholinocarbonyl; und
    - Y<sup>+</sup> das Wasserstoffion, Ammonium, (C₁-C₄Alkyl)₁₄ammonium oder (2-Hydroxyethyl)₁₄ammonium bedeuten; und
  - b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.
- 5. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend
  - a) mindestens eine Verbindung (I), worin
    - R<sub>1</sub> einen gesättigten oder ungesättigten Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl unterbrochen durch –O-, Phenyl und Benzyl;



## R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff;

- X Carboxy und Y Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; oder
- X Carboxylat oder derivatisiertes Carboxy aus der Gruppe Cyano, Carboxy verestert durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, Carboxy verestert durch C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>Alkyl, welches durch -Ounterbrochen ist, oder Morpholinocarbamoyl; und
- Y Wasserstoff, Ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)<sub>1,4</sub>ammonium oder (2-Hydroxyethyl)<sub>1,4</sub>ammonium bedeuten; und
- b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität.
- 6. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 enthaltend
  - b) ein Grundöl mit schmierender Viskosität, welches man für Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Fette, Getriebe- oder Motorenöle verwendet.
- 7. Konzentrat enthaltend mindestens eine Verbindung (I), worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, X und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.
- 8. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zusetzt.



#### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft verbesserte Zusammensetzungen mit Bernsteinsäurehalbamiden auf der Basis von Schmierstoffen sowie die Verwendung dieser Schmierstoffzusammensetzungen zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, wie Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Fetten, Getriebe- oder Motorenölen.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**☐** OTHER: \_\_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.